

AN - 1991:673458 CAPLUS

DN - 115:273458

TI - Preparation of 5,7-diphenyl-4,6-diazaindanes as herbicides.

IN - Kawamura, Shinichi; Sato, Junichi; Sanemitsu, Minoru; Hamada, Tatsuhiro; Saito, Kazuo

PA - Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan

SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

CODEN: JKXXAF

DT - Patent

LA - Japanese

FAN.CNT 1

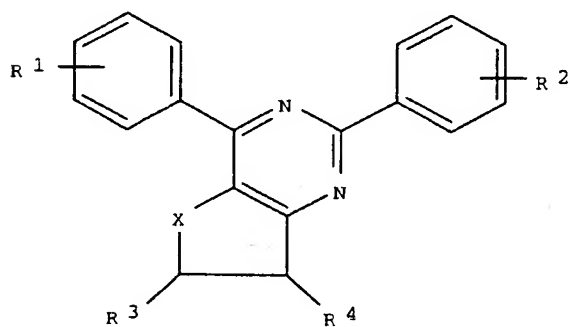
PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PN - JP3148265/	A	19910625	JP 1989-287132	19891101

PRAI- JP 1989-287132

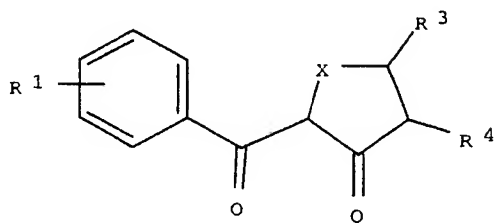
19891101 <--

OS - MARPAT 115:273458

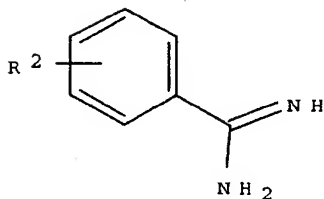
GI



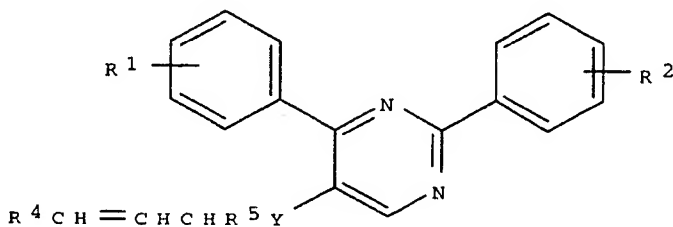
I



II



III



IV

AB Herbicides contain the title compds. I [R1 = o- or m-halo, lower (halo)alkyl, (halo)alkoxy, or (halo)alkylthio; R2 = H, halo, lower (halo)alkyl, or (halo)alkoxy; R3, R4 = H, lower alkyl; X = CH2, O, S], prepd. from diketones II and benzamidines III, as active ingredients. I (R3 = CH2R5; R5 = H, lower alkyl; X = O, S) are also prepd. by heating pyrimidines IV (Y = O, S). A soln. of 3 g II (R1 = m-CF3, R3 = R4 = H, X = CH2) and 6 g III (R2 = H) in MeOH was refluxed for 20 h to give 0.2 g I (R1 = m-CF3, R2-4 = H, X = CH2),

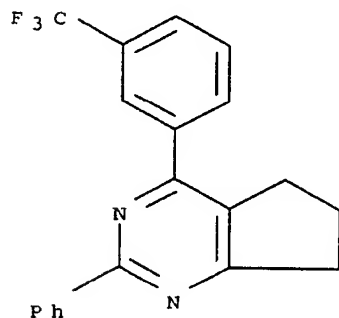
which (at 20 g/are) showed almost complete control of Japanese radish, *Abutilon avicennae*, and *Pharbitis nil*, vs. poor control, for DSMA.

IT ***137716-11-1P*** ***137716-12-2P***

RL: AGR (Agricultural use); BAC (Biological activity or effector, except adverse); BSU (Biological study, unclassified); SPN (Synthetic preparation); BIOL (Biological study); PREP (Preparation); USES (Uses)
(prepn. of, as herbicide)

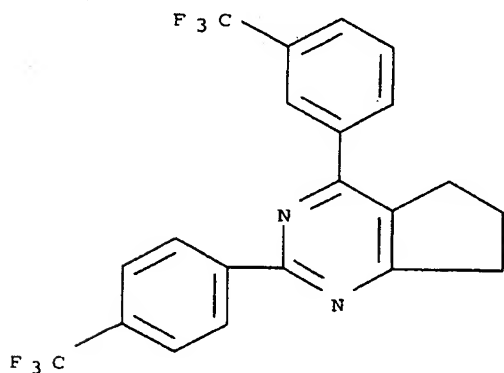
RN 137716-11-1 CAPLUS

CN 5H-Cyclopentapyrimidine, 6,7-dihydro-2-phenyl-4-[3-(trifluoromethyl)phenyl]- (9CI) (CA INDEX NAME)



RN 137716-12-2 CAPLUS

CN 5H-Cyclopentapyrimidine, 6,7-dihydro-4-[3-(trifluoromethyl)phenyl]-2-[4-(trifluoromethyl)phenyl]- (9CI) (CA INDEX NAME)



⑫ 公開特許公報(A) 平3-148265

⑤Int. Cl.⁵C 07 D 239/70
A 01 N 43/54

識別記号

庁内整理番号

G 6529-4C
8930-4H

⑬公開 平成3年(1991)6月25日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑭発明の名称 5, 7-ジフェニル-4, 6-ジアザインダン誘導体、その製造法
およびそれを有効成分とする除草剤

⑯特 願 平1-287132

⑰出 願 平1(1989)11月1日

⑱発 明 者 河 村 伸 一 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社
内⑲発 明 者 佐 藤 純 一 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社
内⑳発 明 者 実 光 穰 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社
内

㉑出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉒代 理 人 弁理士 諸石 光熙 外1名
最終頁に続く

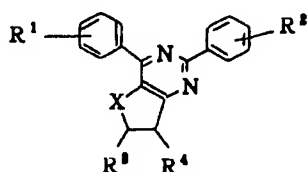
明 細 書

1. 発明の名称

5, 7-ジフェニル-4, 6-ジアザインダン
誘導体、その製造法およびそれを有効成分と
する除草剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式

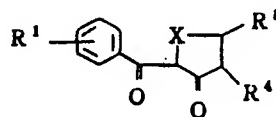


(式中、R¹はオルト位もしくはメタ位のハロゲン原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシル基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルコキシル基または低級ハロアルキルチオ基を表わす。R²は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ

ル基または低級ハロアルコキシル基を表わす。R³およびR⁴は同一または相異なり、水素原子または低級アルキル基を表わし、Xはメチレン基、酸素原子またはイオウ原子を表わす。)

で示される5, 7-ジフェニル-4, 6-ジアザインダン誘導体。

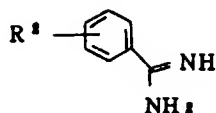
(2) 一般式



(式中、R¹はオルト位もしくはメタ位のハロゲン原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシル基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルコキシル基または低級ハロアルキルチオ基を表わす。R²は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ

す。)

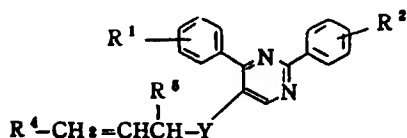
で示されるジケトン誘導体と一般式



(式中、R²は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ基または低級ハロアルコキシ基を表わす。)

で示されるベンズアミジン誘導体とを反応させることを特徴とする請求項1記載の5, 7-ジフェニル-4, 6-ジアザインゲン誘導体の製造法。

(8) 一般式



(式中、R¹, R², R⁴, R⁵ およびYは前記と同じ意味を表わす。)

で示される5, 7-ジフェニル-4, 6-ジアザインゲン誘導体の製造法。

- (4) 請求項1記載の5, 7-ジフェニル-4, 6-ジアザインゲン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする除草剤。

8. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、新規な5, 7-ジフェニル-4, 6-ジアザインゲン誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする除草剤に関する。

<従来の技術および発明が解決しようとする課題>

従来より多くの除草剤が使用されているが、それらは除草効力が不十分であったり、作物・雑草間の選択性に劣ったりすることから必ずしも満足すべきものとは言い難い。

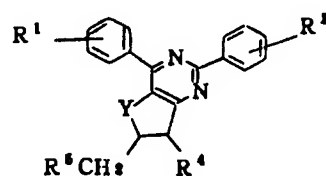
<課題を解決するための手段>

本発明者等は、このような状況に鑑み、種々

(式中、R¹はオルト位もしくはメタ位のハロゲン原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルコキシ基または低級ハロアルキルチオ基を表わす。R²は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ基または低級ハロアルコキシ基を表わす。R⁴およびR⁵は同一または相異なり、水素原子または低級アルキル基を表わし、Yは酸素原子またはイオウ原子を表わす。)

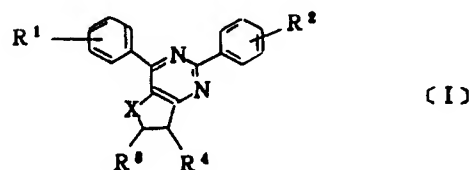
で示されるピリミジン誘導体を加熱すること

を特徴とする一般式



検討した結果、下記一般式(I)で示される5, 7-ジフェニル-4, 6-ジアザインゲン誘導体が優れた除草効力を有し、かつ作物・雑草間に優れた選択性を示す化合物であることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、一般式(I)



(I)

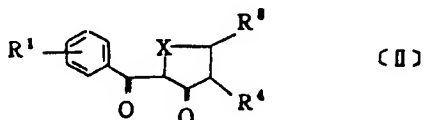
(式中、R¹はオルト位もしくはメタ位のハロゲン原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルコキシ基または低級ハロアルキルチオ基を表わす。R²は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ基または低級ハロアルコキシ基を表わす。R⁴およびR⁵は

同一または相異なり、水素原子または低級アルキル基を表わし、Xはメチレン基、酸素原子またはイオウ原子を表わす。)

で示される5,7-ジフェニル-4,6-ジアザインダン誘導体(以下、本発明化合物と記す)、その製造法およびそれを有効成分とする除草剤を提供するものである。

次に本発明化合物の製造法について詳しく説明する。

すなわち、本発明化合物は、一般式(II)



(式中、R¹, R², R³およびXは前記と同じ意味を表わす。)

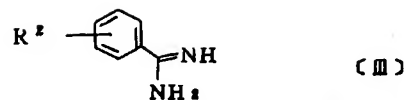
で示されるジケトン誘導体と一般式(III)

ール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、ジエチレングリコール、グリセリン等のアルコール類、ピリジン、トリエチルアミン、N,N-ジエチルアニリン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリン等の第三級アミン類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物、水等あるいはそれらの混合物があげられる。

反応終了後の反応液は、有機溶媒抽出および濃縮等の通常の後処理を行ない、必要ならば、クロマトグラフィー、蒸留、再結晶等の操作によって精製することにより、目的の本発明化合物を得ることができる。

また、本発明化合物のうち、Xは酸素原子またはイオウ原子であり、R²が低級アルキル基である化合物は、下記の製造法によっても製造することができる。

すなわち、一般式(IV)

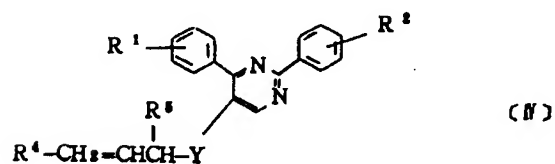


(式中、R²は前記と同じ意味を表わす。)

で示されるベンズアミジン誘導体とを反応させることによって製造することができる。

本反応は、通常、無溶媒または溶媒中で行なわれ、反応温度は50~150℃、反応時間は0.5~50時間であり、反応に供される試剤の量は、一般式(II)で示されるジケトン誘導体1モルに対して、一般式(III)で示されるベンズアミジン誘導体は1~10モルである。

溶媒を使用する場合、使用される溶媒としては、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、オクタノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、ジエチレングリコール、グリセリン等のアルコール類、ピリジン、トリエチルアミン、N,N-ジエチルアニリン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリン等の第三級アミン類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物、水等あるいはそれらの混合物があげられる。



(式中、R¹, R²およびR³は前記と同じ意味を表わし、R⁴は水素原子または低級アルキル基を表わし、Yは酸素原子またはイオウ原子を表わす。)

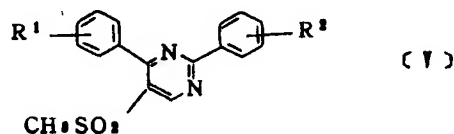
で示されるピリジン誘導体を加熱することにより製造することができる。

本反応は、通常、無溶媒または溶媒中で行なわれ、反応温度は100~800℃、反応時間は0.5~10時間である。

溶媒を使用する場合、使用される溶媒としては、たとえばデカリン等の脂肪族炭化水素類、ジクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、N,N-ジメチルアニリン等の第三級アミン類、スルホラン等の硫黄化合物等あるいはそれらの混合物があげられる。

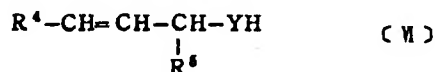
反応終了後の反応液は、有機溶媒抽出および濃縮等の通常の後処理を行ない、必要ならば、クロマトグラフィー、蒸留、再結晶等の操作によって精製することにより、目的の本発明化合物を得ることができる。

本発明化合物を製造する際の原料化合物である一般式〔Ⅶ〕で示されるピリジン誘導体は、一般式〔Ⅰ〕



〔式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ意味を表す。〕

で示されるピリジン誘導体と一般式〔Ⅷ〕



R^1	R^2	R^3	R^4	X
m-F	p-Cl	CH ₃	H	CH ₃
m-Br	m-F	H	H	CH ₃
m-OCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
m-O(i)C ₂ H ₅	p-CF ₃	H	H	CH ₃
m-SCF ₃	H	H	H	CH ₃
m-OCHF ₃	p-F	CH ₃	H	O
m-OCF ₃ CF ₃ H	m-F	CH ₃	H	O
o-CF ₃	p-F	CH ₃	H	O
o-F	H	H	H	O
m-CF ₃	H	H	H	S
m-OCF ₃ CF ₃	H	CH ₃	H	S
m-CF ₃	H	H	H	CH ₃
m-CF ₃	p-CF ₃	H	H	CH ₃
m-Cl	H	CH ₃	H	O
m-Cl	p-F	H	H	O

〔式中、 R^3 、 R^4 および Y は前記と同じ意味を表す。〕

で示されるアルコールまたはチオール誘導体とを反応させることによって製造することができる。

次に本発明の製造法で製造できる本発明化合物のいくつかを第1表にあげるが、本発明はもちろんこれらのみに限定されるものではない。

第 1 表



本発明化合物は、優れた除草効力を有し、かつ作物・雑草間に優れた選択性を示す。すなわち本発明化合物は、畑地の茎葉処理および土壌処理において、問題となる種々の雑草、たとえばスベリヒユ、ハコベ、シロザ、アオグイトウ、ダイコン、ノハラガラシ、ナズナ、アメリカツノクサネム、エビスグサ、イチビ、アメリカキンゴジカ、フィールドパンジー、ヤエムグラ、アメリカアサガオ、マルバアサガオ、セイヨウヒルガオ、ヒメオドリコソウ、ホトケノザ、シロバナチャウセンアサガオ、イヌホオズキ、オオイヌノフグリ、オナモミ、ヒマワリ、イヌカミツレ、コーンマリーゴールド等の広葉雑草、ヒエ、イヌビエ、エノコログサ、メヒシバ、スズメノカタビラ、ノスズメノテッポウ、エンバク、カラスムギ、セイバンモロコシ、ウマノヂャヒキ等のイネ科雑草等に対して除草効力を有し、しかも本発明化合物は、トウモロコシ、コムギ、イネ等の主要作物に対して問題となるような薬害を示さない。

また、本発明化合物は、水田の湛水処理において、問題となる種々の雑草、たとえば、タイヌビエ等のイネ科雑草、アゼナ、キカシグサ、ミゾハコベ等の広葉雑草等に対して除草効力を有し、しかもイネに対しては問題となるような被害を示さない。

本発明化合物を除草剤の有効成分として用いる場合は、通常固体担体、液体担体、界面活性剤、その他の製剤用補助剤と混合して、乳剤、水和剤、懸濁剤、粒剤等に製剤して用いる。

これらの製剤には、有効成分として本発明化合物を、重量比で1～80%、好ましくは2～70%含有する。

固体担体としては、たとえばカオリンクレー、アッタバルジャイトクレー、ベントナイト、酸性白土、パイロフィライト、タルク、珪藻土、方解石、クルミ粉、尿素、硫酸アンモニウム、合成含水酸化珪素等の微粉末あるいは粒状物があげられ、液体担体としては、たとえばキシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、

イソプロパノール、エチレングリコール、セロソルブ等のアルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、水等があげられる。

乳化、分散、湿展等のために用いられる界面活性剤としては、たとえばアルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリースルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルリン酸エステル塩等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤等があげられる。

その他の製剤用補助剤としては、たとえばリグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリビニ

ルアルコール、アラビアガム、CMC(カルボキシメチルセルロース)、PAP(酸性リン酸イソプロピル)等があげられる。

本発明化合物は、通常製剤化して雑草の出芽前または出芽後に土壌処理、茎葉処理または湛水処理される。土壌処理には、土壌表面処理、土壌混和処理等があり、茎葉処理には、植物体の上方からの処理のほか、作物に付着しないよう雑草に限って処理する局部処理等がある。

また他の除草剤と混合して用いることにより、除草効力の増強を期待できる。さらに、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、植物生長調節剤、肥料、土壌改良剤等と混合して用いることもできる。

なお、本発明化合物は、水田、畑地、果樹園、牧草地、芝生地、森林あるいは非農耕地の有効成分として用いることができる。

本発明化合物を除草剤の有効成分として用いる場合、その処理量は、気象条件、製剤形態、処理時期、方法、場所、対象雑草、対象作物等

によっても異なるが、通常1アールあたり0.5g～200g、好ましくは1g～100gであり、乳剤、水和剤、懸濁剤等は、通常その所定量を1アールあたり1リットル～10リットルの(必要ならば、展着剤等の補助剤を添加した)水で希釈して処理し、粒剤等は、通常なんら希釈することなくそのまま処理する。

展着剤としては、前記の界面活性剤のほか、ポリオキシエチレン樹脂酸(エステル)、リグニンスルホン酸塩、アビエチン酸塩、ジナフテルメタンジスルホン酸塩、パラフィン等があげられる。

<実施例>

以下、本発明を製造例、製剤例および試験例により、さらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

まず、本発明化合物の製造例を示す。

製造例1 (本発明化合物(1)の製造)

2-(8-トリフルオロメチルフェニル)-ベンゾイル)-シクロペンタノン8gとベ

第 2 表

ンズアミジン 6 g とをメタノール 50 ml に溶解し、20 時間加熱還流した。減圧下に溶媒を留去した後、残液に水を加え、酢酸エチルで抽出し、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、7-(8-トリフルオロメチルフェニル)-5-フェニル-4,6-ジアザインダン 0.2 g を得た。

mp 91.6℃

製造例 2 (本発明化合物(8)の製造)

2-フェニル-4-(8-クロロフェニル)-5-プロパルギルオキシピリミジン 1 g とスルホラン 0.5 ml とを混合し、8 時間、220~240℃で加熱した。冷却後、残渣に水を加え、酢酸エチルで抽出し、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、7-(8-クロロフェニル)-5-フェニル-1-オキソ-4,6-ジアザインダン 0.85 g を得た。 mp 182.9℃

次にこれらの製造例に準じて製造された本発明化合物のいくつかを、第 2 表に示す。

碎混合して水和剤を得る。

製剤例 2

本発明化合物(1)または(2) 10 部、ポリオキシエチレンステリルフェニルエーテル 14 部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム 6 部およびキシレン 70 部をよく混合して、各々の乳剤を得る。

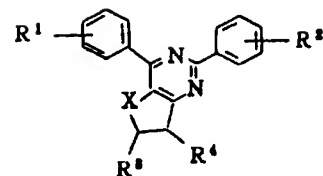
製剤例 8

本発明化合物(1) 2 部、合成含水酸化珪素 1 部、リグニンスルホン酸カルシウム 2 部、ベントナイト 80 部およびカオリンクレ-65 部をよく粉碎混合し、水を加えてよく練り合せた後、造粒乾燥して粒剤を得る。

製剤例 4

本発明化合物(2) 25 部、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート 8 部、CMC 8 部および水 69 部を混合し、粒度が 5 ミクロン以下になるまで湿式粉碎して懸濁剤を得る。

次に、本発明化合物が除草剤の有効成分として有用であることを試験例で示す。なお、本発



化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	物 性
(1)	m-CF ₃	H	H	H	CH ₃	mp 91.6℃
(2)	m-CF ₃	p-CF ₃	H	H	CH ₃	mp 120.1℃
(8)	m-Cl	H	CH ₃	H	O	mp 182.9℃
(4)	m-Cl	p-F	H	H	O	mp 165.5℃

次に製剤例を示す。なお、本発明化合物は第 2 表の化合物番号で示す。部は重量部である。

製剤例 1

本発明化合物(2) 50 部、リグニンスルホン酸カルシウム 8 部、ラウリル硫酸ナトリウム 2 部および合成含水酸化珪素 45 部をよく粉

明化合物は第 1 表の化合物番号で示し、比較対照に用いた化合物は第 8 表の化合物記号で示す。

第 8 表

化合物記号	化学構造式	備 考
(A)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{As} \begin{array}{l} \nearrow \text{ONa} \\ \searrow \text{ONa} \end{array} \end{array}$	DSMA (市販除草剤)

また、除草効力および莠害の評価は、調査時の供試植物(雑草および作物)の出芽および生育の状態が無処理のそれと比較して全くないしほとんど違いないものを「0」とし、供試植物が完全枯死または出芽もしくは生育が完全に抑制されているものを「10」として、0~10の11段階に区分し、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10で示す。

試験例 1 畑地茎葉処理試験

直径 10 cm、深さ 10 cm の円筒型プラスチック

ックポットに畑地土壌を詰め、ダイコン、イチビおよびアサガオを播種し、温室内で10日間育成した。その後、製剤例2に準じて得られた供試化合物の乳剤の所定量を、1アールあたり10リットル相当の展着剤を含む水で希釈し、小型噴霧器で植物体の上方から茎葉処理した。処理後20日間温室内で育成し、除草効力を調査した。その結果を第4表に示す。

第 4 表

供試化合物	有効成分処理量 (g/a)	除 草 効 力		
		ダイコン	イチビ	アサガオ
(1)	20	10	9	9
	5	9	8	9
(2)	20	10	10	9
	5	9	8	8
	1.25	9	8	8
(A)	20	8	2	0

試験例2 水田湛水処理試験

直径8cm、深さ12cmの円筒型プラスチックポットに水田土壌を詰め、タヌビエ種子を1~2cmの深さに混ぜ込んだ。湛水して水田状態にした後、さらに2葉期のイネを移植し、温室内で育成した。6日後(各雑草の発生初期)に製剤例2に準じて得られた供試化合物の乳剤の所定量を、5ミリリットルの水で希釈し、水面に処理した。処理後20日間温室内で育成し、除草効力および葉害を調査した。その結果を第5表に示す。

第 5 表

供試化合物	有効成分処理量 (g/a)	薬 害		除草効力
		イネ	タヌビエ	
(1)	10	2	9	
	2.5	1	8	

<発明の効果>

本発明化合物は、畑地の土壌処理および茎葉処理、さらに水田の湛水処理において問題となる種々の雑草に対して優れた除草効力を有し、主要作物と雑草間に優れた選択性を示す。

第1頁の続き

⑫発明者	浜田	達裕	兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号	住友化学工業株式会社 内
⑬発明者	斉藤	一雄	兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号	住友化学工業株式会社 内